

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 677 012

(21) N° d'enregistrement national :

91 06570

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 01 G 23/047, 23/053

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31.05.91.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 04.12.92 Bulletin 92/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : Chopin Thierry et Ries Michel.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Andrai Christophe Rhône-Poulenc  
Chimie Direction des Brevets.

(54) Dioxyde de titane sous forme de plaquettes et son procédé de préparation.

(57) Matériau finement divisé comprenant des particules de  
dioxyde de titane se présentant sous forme de plaquettes,  
de préférence à base carrée.

Procédé de préparation dudit matériau caractérisé en ce  
qu'il consiste notamment à soumettre à un autoclavage du  
dioxyde de titane dans un milieu aqueux acide.

Application à la catalyse et à la cosmétologie, notam-  
ment à la protection anti-U.V.



FR 2 677 012 - A1



DIOXYDE DE TITANE SOUS FORME DE PLAQUETTES  
ET SON PROCEDE DE PREPARATION

5 La présente invention concerne un matériau finement divisé comprenant des particules de dioxyde de titane, plus particulièrement de dioxyde de titane essentiellement de structure anatase, ayant une morphologie particulière, et son procédé de préparation.

10 Le dioxyde de titane possède des propriétés de surface qui en font un matériau catalytiquement actif dans de nombreuses réactions chimiques d'intérêt industriel ; on peut citer la réaction de Claus à titre d'exemple.

15 Ces propriétés permettent également son utilisation comme support de catalyseur, notamment dans les réactions de dénitrification d'effluents.

20 Le dioxyde de titane possède essentiellement trois phases cristallographiques : l'anatase, le rutile, la brookite. L'anatase est la phase cristallographique convenable pour les utilisations dans le domaine de la catalyse ; de plus, l'anatase et le rutile peuvent être utilisés en cosmétologie.

25 Il est connu que le dioxyde de titane de structure anatase se présente sous la forme de cristallites individualisées, plus ou moins sphériques, de taille comprise entre 2 et 6 nm ou sous la forme d'agrégats ayant une taille variant entre 15 et 100 nm. Des tailles plus importantes peuvent être obtenues par une calcination de ces produits, mais elle conduit à des particules de formes arrondies et très agrégées.

30 La demande de brevet FR-A-2 631 951 décrit des particules de dioxyde de titane de structure anatase, ces particules étant sensiblement cubiques ; ces particules sont obtenues par un procédé dans lequel on chauffe une solution contenant de l'oxychlorure de titane sous pression autothermique en présence d'ions fluorures et de germes pour hydrolyser l'oxychlorure de titane et précipiter le dioxyde de titane sous la forme anatase et pratiquement cubique.

35 Il est également connu que le dioxyde de titane de structure anatase n'est pas très stable thermiquement.

L'un des buts de l'invention est de fournir un nouveau matériau à la catalyse, soit comme catalyseur, soit comme support de catalyseur, en

particulier à la catalyse hétérogène, et/ou à la cosmétologie, de morphologie tout à fait différente, permettant d'obtenir de meilleures propriétés pour des catalyses spécifiques et pour certaines applications cosmétiques.

5 Un autre objectif de l'invention est de disposer d'un procédé permettant l'accès à un tel matériau.

10 La présente invention a précisément pour objet un matériau finement divisé comprenant des particules de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) caractérisé en ce qu'au moins une partie desdites particules se présentent sous forme de plaquettes.

15 On entend communément par plaquette tout objet à trois dimensions dont l'une des dimensions, appelée épaisseur, est très inférieure aux deux autres dimensions, appelées longueur et largeur, la longueur désignant la plus grande des dimensions et la largeur la dimension immédiatement inférieure (ou égale à la longueur).

20 Le terme "plaquette" apparaît notamment dans "British Standard 2955 : Glossary of Terms Relating to Powders" et dans l'ouvrage "Particle Size Measurement, pages 76-78, édition Chapman et Hall (1975)".

25 20 D'une manière générale, au moins 40 %, plus particulièrement au moins 80 % et, par exemple, au moins 95 % en poids de l'ensemble desdites particules de dioxyde de titane contenues dans le matériau selon l'invention se présentent sous forme de plaquettes. Selon une variante de l'invention, environ 100 % en poids des particules de dioxyde de titane contenues dans le matériau selon l'invention se présentent sous forme de plaquettes.

30 30 De manière avantageuse, au moins une partie, par exemple au moins 80 % en poids, du dioxyde de titane contenu dans le matériau selon l'invention est de structure anatase ; dans ce cas, une autre partie du dioxyde de titane peut éventuellement être de structure brookite.

35 Dans la présente invention, les particules de dioxyde de titane dans lesquelles le dioxyde de titane est de structure anatase se présentent avantageusement sous forme de plaquettes ; il peut éventuellement y avoir alors des plaquettes de dioxyde de titane de structure brookite.

40 Selon une variante de l'invention, le dioxyde de titane présent dans les plaquettes est essentiellement, de préférence uniquement, de structure anatase.

Chacune des plaquettes caractéristiques de l'invention présentent un rapport longueur/largeur compris de préférence entre 1 et 5, par exemple entre 1 et 2,5 ; de même, elles présentent un rapport largeur/épaisseur de préférence supérieur ou égal à 2, par exemple supérieur ou égal à 5.

Lesdites plaquettes ont généralement une forme de polygone sensiblement régulier, c'est-à-dire qu'elles sont à base polygonale sensiblement régulière : elles ont notamment une forme hexagonale, losangée, rectangulaire ou, de préférence, carrée.

La granulométrie des plaquettes de dioxyde de titane entrant dans le cadre de l'invention peut être contrôlée ; elles présentent habituellement une taille moyenne comprise entre 3 et 100 nm, de préférence entre 3 et 50 nm, par exemple entre 5 et 20 nm.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau finement divisé défini précédemment.

Il est caractérisé par le fait qu'il consiste notamment à soumettre à un traitement hydrothermique dans une enceinte close du dioxyde de titane au sein d'un milieu aqueux acide.

Plus particulièrement, ledit procédé est caractérisé en ce qu'il consiste successivement :

- à mettre en suspension dans une solution aqueuse acide du dioxyde de titane,
- à chauffer le milieu obtenu, dans une enceinte close, jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu,
- à refroidir le milieu réactionnel et à le ramener à la pression atmosphérique,
- à séparer le solide obtenu.

Le dioxyde de titane de départ mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est de structure et de morphologie quelconques ; il est de préférence faiblement cristallisé.

Un mode particulier de réalisation du procédé selon l'invention consiste à utiliser comme dioxyde de titane de départ un gel de dioxyde de titane amorphe, de préférence hydraté.

Ledit gel est avantageusement obtenu par neutralisation d'une solution d'un sel de titane par une base.

Ce sel de titane est généralement choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les sulfates, les oxysulfates, les nitrates et les alcoxydes de titane. Plus particulièrement, on utilisera un halogénure ou un oxyhalogénure de titane, de préférence l'oxychlorure de titane.

A titre indicatif de base utilisable, on peut citer l'ammoniaque, l'urée, l'acéate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, ou une amine primaire, secondaire, tertiaire, comme, par exemple, la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la n-butylamine, la sec-butylamine, la n-pentylamine, l'amino-2 pentane, l'amino-2 méthyl-2 butane, l'amino-1 méthyl-3 butane, le diamino-1,2 éthane, le diamino-1,2 propane, le diamino-1,3 propane, le diamino-1,4 butane, le diamino-1,5 pentane, le diamino-1,6 hexane, la diméthylamine, la diéthylamine, la triméthylamine, la triéthylamine ou une amine quaternaire comme, par exemple, un hydroxyde de tétraalkylammonium ayant de préférence des radicaux alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, notamment l'hydroxyde de tétraméthylammonium ou l'hydroxyde de tétraéthylammonium, les bases dites minérales telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, l'hydroxyde de lithium. On peut également mettre en oeuvre un mélange de bases.

Un autre mode particulier de réalisation du procédé selon l'invention consiste à mettre en oeuvre comme dioxyde de titane de départ un sol de dioxyde de titane, de préférence hydraté, de structure anatase.

Ledit sol est avantageusement obtenu par thermohydrolyse d'une solution d'un sel de titane, en présence éventuellement de germes de dioxyde de titane ou d'un de ses hydrates (thermohydrolyse ensemencée).

Ce sel de titane peut également être choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les sulfates, les oxysulfates, les nitrates et les alcoxydes de titane. On utilisera, par exemple, le sulfate de titanyle.

Le dioxyde de titane de départ peut être préalablement lavé avant son utilisation dans le procédé selon l'invention.

On peut employer, dans le procédé selon l'invention, comme solution aqueuse acide, notamment une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide sulfurique.

On peut également mettre en oeuvre un mélange de solutions aqueuses acides.

Dans le milieu liquide, la concentration pondérale en dioxyde de titane de départ peut varier entre 1 et 50 %, de préférence entre 4 et 20 %.

5 La quantité et/ou le pH de la solution aqueuse acide sont tels que le pH du milieu obtenu après la mise en suspension du dioxyde de titane dans ladite solution est avantageusement compris entre environ 0 et 5 ; de plus, un pH dudit milieu compris entre 2 et 4,5 orientera préférentiellement la cristallisation du dioxyde de titane sous sa structure anatase.

10 Cette solution aqueuse acide contient éventuellement au moins un composé capable d'orienter préférentiellement la cristallisation du dioxyde de titane sous sa structure anatase, par exemple tel qu'un ou des composés décrits dans les demandes de brevet EP-A-0335773 et EP-A-0351270.

15 Ce composé peut ainsi être choisi dans le groupe constitué par les acides comprenant au moins un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines, les acides comprenant au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine, les sels de ces groupes d'acides et les acides phosphoriques organiques.

20 Les composés convenables pour l'invention sont par exemple :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques, comme par exemple l'acide malique, l'acide citrique et l'acide tartronique,
- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,
- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les aminoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine, l'acide glutamique et la glutamine,
- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine, la tyrosine, l'hydroxyproline, la thréonine et l'arginine,
- les sels des acides précités, et plus particulièrement les sels de métaux alcalins ou d'ammonium,

- aminotriphosphate de méthylène, éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, triéthylènetétraminohexaphosphonate de méthylène, tétra- éthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, pentaéthylènehexa- aminoctaphosphonate de méthylène,
- 5 - disphosphonate de méthylène, de 1-1' éthylène, de 1,2 éthylène, de 1,1' propylène, de 1,3 propylène, de 1,6 hexaméthylène, 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 disphosphonate, 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 diphosphonate ; 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; 1 hydroxybenzyle - 1',1 diphosphonate ; 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; hydroxyméthylène diphosphonate ; 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

15 La concentration en ce composé dans la solution aqueuse acide est alors généralement comprise entre 0,002 et 0,5 mole/litre, de préférence entre 0,002 et 0,1 mole/litre.

20 Ce composé peut également être formé d'ions phosphates et/ou sulfates. On peut utiliser, comme source d'ions phosphates, un phosphate de métal alcalin (tel que le phosphate de sodium) et, comme source d'ions sulfates, un sulfate de métal tel que le fer par exemple ou tel qu'un métal alcalin (le sodium notamment).

25 La teneur pondérale en ions phosphates et/ou sulfates est alors habituellement comprise entre 1 et 15 %, de préférence entre 5 et 12 %, par rapport au poids de dioxyde de titane de départ.

30 De même, la solution aqueuse acide peut être mise en oeuvre en présence d'ions fluorures.

35 On peut utiliser comme source de ces ions n'importe quel sel soluble dans l'eau, tel qu'un fluorure de métal alcalin ou d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), le difluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) ou bien l'acide fluorhydrique lui-même.

La teneur pondérale en ions fluorures de ladite solution est alors habituellement comprise entre 1 et 15 %, de préférence entre 5 et 12 %, par rapport au poids de dioxyde de titane de départ.

35 Lorsque le procédé selon l'invention est effectué en présence d'ions fluorures, la quantité et/ou le pH de la solution aqueuse acide mise en oeuvre sont tels que le pH du milieu obtenu après la mise en

suspension du dioxyde de titane dans ladite solution est avantageusement compris entre environ 0 et 4, et de préférence, égal à environ 0.

5 La mise en oeuvre du procédé selon l'invention en présence d'ions fluorures empêche la formation d'autres phases que l'anatase ; elle permet également d'obtenir des plaquettes de dioxyde de titane de forme carrée (ou à base carrée).

10 Il est à noter que le dioxyde de titane de départ peut éventuellement contenir au moins un cation "étranger", c'est-à-dire différent du cation titane, par exemple en une quantité comprise entre 0,01 et 10 % poids par rapport au poids dudit dioxyde de titane. Ce cation peut notamment être un cation d'un élément métallique choisi dans le groupe comprenant les éléments alcalins, alcalino-terreux, les lanthanides, les métaux de transition, l'aluminium, le silicium et leur mélanges.

15 Le traitement hydrothermique (ou autoclavage) est effectué à une température inférieure à la température critique du mélange réactionnel. On choisit de préférence une température comprise entre 100 et 250°C et, encore plus préférentiellement, entre 100 et 200°C.

20 La pression ne résulte que du chauffage du mélange réactionnel dans l'enceinte close : l'opération d'autoclavage s'effectue donc à pression autogène, inférieure à la pression critique du milieu. On peut préciser à titre illustratif que, dans les conditions de température données ci-dessus, la pression varie entre 1 et 50 bars (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa), par exemple entre 1 et 20 bars.

25 La durée de l'opération d'autoclavage est généralement comprise entre 0,5 et 20 heures, par exemple entre 2 et 6 heures.

A la fin de celle-ci, on laisse refroidir à l'inertie du système et l'on ramène le système à la pression atmosphérique.

30 On sépare ensuite le solide obtenu en suspension dans le milieu liquide selon toute technique classique de séparation solide-liquide telle que la décantation, l'essorage, la filtration et/ou la centrifugation.

35 Le produit recueilli peut être éventuellement soumis à un lavage, de préférence à l'eau, et/ou un séchage ; la température de séchage varie généralement entre 15 et 120°C et la durée de séchage est choisie de préférence entre 1 et 48 heures.

Si on le désire, le produit est éventuellement calciné à une température habituellement supérieure à 300°C.

Enfin, le produit obtenu peut être mélangé avec au moins un composé d'au moins un agent de stabilisation thermique constitué de préférence par un élément métallique choisi dans le groupe formé par les éléments alcalins, alcalino-terreux, les Lanthanides, les métaux de transition, l'aluminium, le silicium et leur mélanges ; le rapport molaire entre ledit élément métallique et l'élément titane est avantageusement compris entre 0,001 et 0,15, de préférence entre 0,001 et 0,05, en particulier entre 0,002 et 0,02. Ledit élément métallique est de préférence choisi dans le groupe comprenant l'aluminium, le zirconium, le Lanthane, le calcium, le baryum et le néodyme. L'incorporation d'un tel agent de stabilisation est décrite dans la demande de brevet EP-A-0311515-.

Le matériau conforme à l'invention ou préparé selon le procédé de l'invention peut être employé comme catalyseur ou support de catalyseur.

Il peut notamment être utilisé comme catalyseur dans la réaction de Claus, éventuellement associé à d'autres métaux ayant eux-mêmes un effet catalytique ou un effet sur les propriétés catalytiques du dioxyde de titane.

Employé comme support de catalyseur, il peut être associé à des oxydes d'autres métaux et de nombreuses phases catalytiques peuvent être déposées sur sa surface.

Ainsi, ledit matériau est utilisable comme support pour les catalyseurs de traitement des effluents contenant des produits nitrés (catalyseurs de denitrification d'effluents).

Ce matériau constitue un excellent absorbeur d'U.V. et peut donc être utilisé pour la protection anti U.V., notamment dans le domaine de la cosmétologie. Il est très transparent à la lumière et le pouvoir de recouvrement des plaquettes est optimal et notamment supérieur à celui des billes.

Les figures 1 et 2 illustrent, à titre indicatif, des produits conformes à la présente invention :

- la figure 1 est un cliché de microscopie électronique en transmission (M.E.T.) d'un produit obtenu à partir d'un gel amorphe de dioxyde de titane (échelle : 1 cm représente 15 nm) ;
- la figure 2 est un cliché M.E.T. d'un produit obtenu à partir d'un sol de dioxyde de titane anatase en présence d'ions fluorures (échelle : 1 cm représente 25 nm).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

### EXEMPLE 1

Une solution d'oxychlorure de titane (3,2 moles de Ti/kg de solution) est neutralisée par addition progressive d'une solution d'ammoniaque (5,4 moles de NH<sub>4</sub>OH/litre de solution) jusqu'à l'obtention 10 d'un pH égal à 7 environ. Durant cette addition, le milieu réactionnel est constamment agité et maintenu à une température comprise entre 20 et 40°C. On obtient ainsi un gel de dioxyde de titane qui est séparé par centrifugation et lavé deux fois à l'eau. Il est ensuite redispersé dans 15 l'eau de manière à obtenir une suspension à 5 % en poids de dioxyde de titane. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce gel de dioxyde de titane hydraté est caractéristique d'un produit amorphe.

20

Une suspension de gel de dioxyde de titane amorphe préparée selon l'exemple 1 est ajustée à un pH égal à 4 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée (12N). Après stabilisation du pH, la suspension est placée dans un autoclave et soumise pendant 4 25 heures à une température de 110°C, sous agitation (150 tours/minute) ; la pression dans l'autoclave est alors de 1,5 bar. Après refroidissement de l'autoclave et retour à la pression atmosphérique, le solide obtenu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau.

La poudre obtenue après séchage à 50°C est constituée de dioxyde de titane de structure anatase, bien cristallisé, dont la taille moyenne des cristallites, déterminée par diffraction des rayons X, est égale à 30 6 nm.

La microscopie électronique en transmission montre que cette poudre 35 est constituée de particules se présentant sous forme de plaquettes, qui ont une forme de polygones sensiblement réguliers et dont la plus grande dimension est comprise entre 5 et 10 nm.

EXEMPLE 3

Une suspension de gel de dioxyde de titane amorphe préparée selon l'exemple 1 est ajustée à un pH égal à 4 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré (12N).

Après stabilisation du pH, la suspension est placée dans un autoclave et soumise pendant 4 heures à une température de 150°C, sous agitation ; la pression dans l'autoclave est alors de 4,2 bars. Après refroidissement de l'autoclave et retour à la pression atmosphérique, le solide obtenu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau.

La poudre obtenue après séchage à 50°C est constituée de dioxyde de titane de structure anatase, bien cristallisé, dont la taille moyenne des cristallites, déterminée par diffraction des rayons X, est égale à 7 nm.

La microscopie électronique en transmission montre que cette poudre est constituée de particules se présentant sous forme de plaquettes qui ont une forme de polygones sensiblement réguliers et dont la plus grande dimension est comprise entre 10 et 20 nm (figure 1).

EXEMPLE 4

Une suspension de gel de dioxyde de titane amorphe préparée selon l'exemple 1 est ajustée à un pH égal à 0 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée (12N). Après stabilisation du pH, la suspension est placée dans un autoclave et soumise pendant 17 heures à une température de 150°C, sous agitation ; la pression dans l'autoclave est alors de 4,2 bars. Après refroidissement de l'autoclave et retour à la pression atmosphérique, le solide obtenu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau.

La poudre obtenue après séchage à 50°C est constituée d'un mélange cristallisé des trois phases de dioxyde de titane suivantes (% en poids) : anatase (28 %), brookite (25 %), rutile (47 %).

La microscopie électronique en transmission montre que les phases anatase et brookite se présentent sous forme de plaquettes, qui ont une forme de polygones sensiblement réguliers et dont la plus grande dimension est comprise entre 10 et 20 nm.

EXAMPLE 5

Une suspension de gel de dioxyde de titane amorphe préparée selon l'exemple 1 est ajustée à un pH égal à 0 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée (12N) en présence de difluorure d'ammonium ; la teneur pondérale en ions fluorures de ladite solution est d'environ 10 % par rapport au poids de dioxyde de titane utilisé. Après stabilisation du pH, la suspension est placée dans un autoclave et soumise pendant 17 heures à une température de 150°C, sous agitation ; la pression dans l'autoclave est alors de 4,2 bars. Après refroidissement de l'autoclave et retour à la pression atmosphérique, le solide obtenu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau.

La poudre obtenue après séchage à 50°C est uniquement constituée de dioxyde de titane de structure anatase, bien cristallisé, dont la taille moyenne des cristallites, déterminée par diffraction des rayons X, est égale à 11,5 nm.

La microscopie électronique en transmission montre que cette poudre est constituée de particules se présentant sous forme de plaquettes à base carrée dont les côtés mesurent entre 10 et 15 nm.

20

EXAMPLE 6

Un sol de dioxyde de titane est obtenu par thermohydrolyse ensemencée d'une solution de sulfate de titanyle industriel (ex-ilménite). Il est constitué d'agrégats polycristallins (dont la taille moyenne des cristallites est de 7 nm) de forme lenticulaire et de taille moyenne de 55 nm.

Ce sol (à 5 % en poids de dioxyde de titane) est ajusté à un pH égal à 0 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée (12N), en présence de difluorure d'ammonium ; la teneur pondérale en ions fluorures de ladite solution est d'environ 10 % par rapport au poids de dioxyde de titane utilisé. Après stabilisation du pH, la suspension est placée dans un autoclave et soumise pendant 17 heures à une température de 150°C, sous agitation ; la pression dans l'autoclave est alors de 4,2 bars. Après refroidissement de l'autoclave et retour à la pression atmosphérique, le solide obtenu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau.

La poudre obtenue après séchage à 50°C est uniquement constituée de dioxyde de titane de structure anatase, bien cristallisé, dont la taille moyenne des cristallites, déterminée par diffraction des rayons X, est égale à 30 nm.

5 La microscopie électronique en transmission montre que cette poudre est constituée de particules se présentant sous forme de plaquettes à base carrée dont les côtés mesurent en moyenne 40 nm (figure 2).

### EXEMPLE 7 Mesures de réflexion diffuse en UV-visible

La réflexion diffuse en fonction de la longueur d'onde incidente (domaine UV-visible) a été mesurée sur des poudres selon l'invention puis comparée à celle mesurée sur du dioxyde de titane anatase pigmentaire de taille moyenne égale à 200 nm (notée "référence ci-après").

Echantillon	$\lambda_{50}$ (nm)
Poudre de l'exemple 4	390
Poudre de l'exemple 5	390
Référence	375

25

La détermination de la longueur d'onde de coupure ( $\lambda_{50}$ ), pour laquelle le matériau absorbe 50 % du rayonnement, montre ainsi que les produits selon l'invention présentent comparativement une meilleure absorption dans le proche ultraviolet.

30

35

REVENDICATIONS

1 - Matériau finement divisé comprenant des particules de dioxyde de titane caractérisé en ce qu'au moins une partie desdites particules se présentent sous forme de plaquettes.

5

2 - Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'au moins une partie dudit dioxyde de titane est de structure anatase.

10 3 - Matériau selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'au moins 80 % en poids dudit dioxyde de titane sont de structure anatase.

15 4 - Matériau selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la longueur, la largeur et l'épaisseur de chacune desdites plaquettes sont telles que le rapport longueur/largeur est compris entre 1 et 5 et le rapport largeur/épaisseur est supérieur ou égal à 2.

20 5 - Matériau selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit rapport largeur/épaisseur est supérieur ou égal à 5.

25 6 - Matériau selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que lesdites plaquettes ont une forme de polygone sensiblement régulier.

7 - Matériau selon la revendication 6 caractérisé en ce que lesdites plaquettes ont une forme hexagonale, losangée, rectangulaire ou carrée.

30 8 - Matériau selon la revendication 7 caractérisé en ce que lesdites plaquettes ont une forme carrée.

35 9 - Matériau selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que lesdites plaquettes présentent chacune une taille moyenne comprise entre 3 et 100 nm.

10 - Procédé de préparation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il consiste successivement :

- à mettre en suspension dans une solution aqueuse acide du dioxyde de titane,
- 5 - à chauffer le milieu obtenu dans une enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu,
- à refroidir le milieu réactionnel et à le ramener à la pression atmosphérique,
- 10 - à séparer le solide obtenu.

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le dioxyde de titane de départ est un gel de dioxyde de titane amorphe.

15 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que ledit gel est obtenu par neutralisation d'une solution d'un sel de titane par une base.

20 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que ledit sel de titane est choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les sulfates, les oxysulfates, les nitrates et les alcoxydes de titane.

14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit sel de titane est l'oxychlorure de titane.

25 15 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le dioxyde de titane de départ est un sol de dioxyde de titane de structure anatase.

30 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que ledit sol est obtenu par thermohydrolyse d'une solution d'un sel de titane.

17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que ledit sel de titane est choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les sulfates, les oxysulfates, les nitrates et les alcoxydes de titane.

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que l'édit sel de titane est le sulfate de titanyle.

5 19 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 18 caractérisé en ce que le pH du milieu obtenu après mise en suspension du dioxyde de titane dans ladite solution aqueuse acide est compris entre 0 et 5.

10 20 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que ledit pH est compris entre 2 et 4,5.

15 21 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 18 caractérisé en ce que ladite solution aqueuse acide contient au moins un composé capable d'orienter la cristallisation du dioxyde de titane sous sa structure anatase.

22 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 18 caractérisé en ce que ladite solution aqueuse acide contient des ions fluorures.

20 23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé en ce que la teneur pondérale en ions fluorures de ladite solution est comprise entre 1 et 15 % par rapport au poids de dioxyde de titane de départ.

25 24 - Procédé selon l'une des revendications 22 et 23 caractérisé en ce que le pH du milieu obtenu après mise en suspension du dioxyde de titane dans ladite solution aqueuse acide est compris entre environ 0 et 4.

25 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé en ce que ledit pH est d'environ 0.

30 26 - Procédé selon l'une des revendications 22 à 25 caractérisé en ce que lesdites plaquettes ont une forme carrée.

35 27 - Support de catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend un matériau selon l'une des revendications 1 à 9.

28 - Catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend un matériau selon l'une des revendications 1 à 9.

5 29 - Absorbeur d'U.V. caractérisé en ce qu'il comprend un matériau selon l'une des revendications 1 à 9.

10

15

20

25

30

35

1/2



FIG. 1

2677012

2/2



FIG. 2

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFR 9106570  
FA 457579

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 018 186 (RUSSELL L. JENKINS) * colonne 5, ligne 43 - ligne 45 * * colonne 4, ligne 1 - ligne 9 *	1, 2, 5
X	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP-A-63 225 635 (TORAY IND) * abrégé *	1-4, 6-9, 29
X	EP-A-0 327 326 (KEMIRA)	1-3, 5
X	DE-A-3 925 833 (KEMIRA OY) * le document en entier *	9-25
A	GB-A-2 218 972 (TIOXIDE GROUP) * le document en entier *	1-29
D, A	& FR-A-2 631 951 (TIOXIDE GROUP)	
A	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP-A-62 207 718 (TAKI CHEM CO) * abrégé *	10-1710
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 5)
		C01G C09C B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
24 JANVIER 1992		LIBBERECHT-VERBEECK
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		